




1. W 1163-03






**STABLE ANATASE TITANIUM DIOXIDE AND PROCESS FOR PREPARING THE SAME**

**Patent number:** WO9724288  
**Publication date:** 1997-07-10  
**Inventor:** TUNASHIMA MAKOTO (JP); MURAOKA KAZUYOSHI (JP); YAMAMOTO KOHJI (JP); MIKAMI MASARU (JP); SASAKI SUZUO (JP)  
**Applicant:** TOHKEM PRODUCTS CORP (JP); TUNASHIMA MAKOTO (JP); MURAOKA KAZUYOSHI (JP); YAMAMOTO KOHJI (JP); MIKAMI MASARU (JP); SASAKI SUZUO (JP)  
**Classification:**  
- international: C01G23/00; C01G23/047  
- european: C01G23/047; C01G23/053B; C09C1/36D6; C09C1/36P  
**Application number:** WO1996JP03843 19961227  
**Priority number(s):** JP19960142052 19960605; JP19950351283 19951227

**Also published as:**

 EP0870730 (A1)  
 US6113873 (A1)  
 EP0870730 (A4)

**Cited documents:**

 JP5246717  
 JP5310425  
 JP63225532  
 JP53028280B  
 JP5184920  
more >>

**Report a data error here****Abstract of WO9724288**

A predetermined amount of an aluminum compound and/or a zinc compound is added to a hydrous titanium dioxide prepared by hydrolysis of titanium sulfate, and the mixture is fired to introduce a suitable amount of aluminum and/or zinc into the crystal to compensate for the crystal defect of anatase titanium dioxide and to enhance the stability, thereby realizing an excellent color stability.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11)国際公開番号

WO 97/24288

発行日 平成11年(1999)1月26日

(43)国際公開日 平成9年(1997)7月10日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

FI

C 01 G 23/00

23/047

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 17 頁)

出願番号 特願平9-524194  
 (21)国際出願番号 PCT/J P 96/03843  
 (22)国際出願日 平成8年(1996)12月27日  
 (31)優先権主張番号 特願平7-351283  
 (32)優先日 平7(1995)12月27日  
 (33)優先権主張国 日本(JP)  
 (31)優先権主張番号 特願平8-142052  
 (32)優先日 平8(1996)6月5日  
 (33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 株式会社トーケムプロダクツ  
 秋田県秋田市茨島3丁目1番6号  
 (72)発明者 網島 真  
 秋田県秋田市茨島3丁目1番6号 株式会  
 社トーケムプロダクツ内  
 (72)発明者 村岡 和芳  
 秋田県秋田市茨島3丁目1番6号 株式会  
 社トーケムプロダクツ内  
 (72)発明者 山本 浩司  
 秋田県秋田市茨島3丁目1番6号 株式会  
 社トーケムプロダクツ内  
 (74)代理人 弁理士 大家 邦久 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 安定なアナターゼ型二酸化チタンとその製造方法

(57)【要約】

硫酸チタンの加水分解により得た含水二酸化チタンに所  
 定量のアルミニウム化合物および/または亜鉛化合物を  
 加えて焼成して、結晶内に適量のアルミニウムおよび/  
 または亜鉛を導入することによりアナターゼ型二酸化チ  
 タンの結晶欠陥を補い、安定性を高めて優れた色安定性  
 を有するようにした。

**【特許請求の範囲】**

(1) 6配位のイオン半径が0.6 Å以上であって0.9 Å以下の2価ないし3価の無着色陽イオンを二酸化チタン結晶内に含有させることにより色安定性を高めたことを特徴とするアナターゼ型二酸化チタン。

(2) アルミニウムまたは亜鉛の少なくとも1種を結晶内に含有させた請求項1の二酸化チタン。

(3) 0.02～0.4%、好ましくは0.04～0.3%のアルミニウムを含有させた請求項2の二酸化チタン。

(4) 0.05～1.0%、好ましくは0.1～0.6%の亜鉛を含有させた請求項2の二酸化チタン。

(5) アルミニウムおよび亜鉛を含有させ、両者の合計量が0.02～1.0%、好ましくは0.04～0.6%、但しアルミニウムの含有量が0.4%以下である請求項2の二酸化チタン。

(6) 一次粒子の平均粒子径が0.01～1.0 μmである請求項1～5のいずれかの二酸化チタン。

(7) 硫酸チタンの加水分解により得た含水二酸化チタンに、アルミニウム化合物および/または亜鉛化合物を加えて焼成することにより、結晶内にアルミニウムおよび/または亜鉛を含有させたアナターゼ型二酸化チタンを製造することを特徴とする二酸化チタンの製造方法。

(8) 結晶内に、0.02～0.4%のアルミニウム、0.05～1.0%の亜鉛、または合計量が0.02～1.0%であってアルミニウム量が0.4%以下のアルミニウムと亜鉛を含有させる請求項7の製造方法。

(9) 含水二酸化チタンのスラリーに水溶性アルミニウム化合物および/または水溶性亜鉛化合物を溶解し、このスラリーを乾燥後、850～1100℃で焼成する請求項7または8の製造方法。

(10) 含水二酸化チタンのスラリーを乾燥して得た二酸化チタン粉末にアルミニウム化合物粉末および/または亜鉛化合物粉末を混合し、この混合物を850～1100℃で焼成する請求項7または8の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****安定なアナターゼ型二酸化チタンとその製造方法****技術分野**

本発明は、青味を帯びた白色度の高い二酸化チタン粉末であって、結晶内に微量のアルミニウムおよび/または亜鉛を含有することにより、高温処理時において変色し難く、耐光性および耐候性に優れた化学的安定性の高いアナターゼ型二酸化チタンとその製造方法に関する。

**背景技術**

二酸化チタンは白色顔料等として広く使用されている。二酸化チタンには低温安定相のアナターゼ型と高温安定相のルチル型の2つの結晶系があり、顔料として用いる場合、それぞれの特徴を生かすように使い分けられている。例えば、アナターゼ型の二酸化チタンはルチル型に比較して色調に青味を有する特徴がある。

従来、アナターゼ型の二酸化チタンは工業的には硫酸法によって製造されている。この製法は、通常、硫酸チタニル水溶液を加水分解して含水二酸化チタンスラリーを生成させ、これを850～1100℃で焼成して所定の粒子径を有するアナターゼ型の二酸化チタン粉末を製造する方法である。

このような従来のアナターゼ型二酸化チタンはルチル型二酸化チタンに比べて変色し易く、耐光性ないし耐候性が低い問題がある。すなわち、一般に二酸化チタン結晶には部分的な構造欠陥が多少なりとも存在し、この構造欠陥が多くなると化学的安定性が低下し、顔料として使用した場合に紫外線、熱、摩砕力などの外的エネルギーなどにより変色し易くなる。従来の硫酸法によって製造されるアナターゼ型二酸化チタンはルチル型二酸化チタンより結晶欠陥が多く変色し易い。特に、プラスチックの着色料として用いる場合、最近は混練温度が高くなっており、処理温度が300℃を超える場合がある。従来のアナターゼ型二酸化チタンは300℃以上の処理温度では変色が著しくなり、プラスチックの色調を損ねると云う問

題がある。

本発明は従来のアナターゼ型二酸化チタンにおける上記問題を解決したものであり、白色度が高く、かつ高温処理下においても変色し難く、耐光性および耐候性に優れた化学的安定性の良いアナターゼ型二酸化チタンとその製造方法を提供することを目的とする。なお、以下の説明において、白色度が高く、高温処理下において変色し難く、耐光性および耐候性に優れた化学的安定性の良いことを便宜上、色安定性が高いと云う場合がある。

#### 発明の開示

本発明の二酸化チタンは、(1) 6配位のイオン半径が0.6 Å以上であって0.9 Å以下の2価ないし3価の無着色陽イオンを二酸化チタン結晶内に含有させることにより色安定性を高めたことを特徴とするアナターゼ型二酸化チタンである。この好適な無着色陽イオンとして、(2) アルミニウムまたは亜鉛の少なくとも1種が結晶内に導入される。

結晶内に導入されたアルミニウムおよび亜鉛の含有量は、(3) 0.02～0.4%、好ましくは0.04～0.3%のアルミニウム、(4) 0.05～1.0%、好ましくは0.1～0.6%の亜鉛が適当であり、両者を併用する場合には、(5) 両者の合計量が0.02～1.0%、好ましくは0.04～0.6%、但しアルミニウムの含有量が0.4%以下であるものが適当である。また、(6) 二酸化チタン粒子の大きさは一次粒子の平均粒子径が0.01～1.0 μmのものが適当である。

さらに本発明は、(7) 硫酸チタンの加水分解により得た含水二酸化チタンに、アルミニウム化合物および/または亜鉛化合物を加えて焼成することにより、結晶内にアルミニウムおよび/または亜鉛を含有させたアナターゼ型二酸化チタンを製造することを特徴とする二酸化チタンの製造方法である。(8) この製造方法により結晶内に0.02～0.4%のアルミニウム、0.05～1.0%の亜鉛、または合計量が0.02～1.0%であってアルミニウム量が0.4%以下のアルミニウムと亜鉛を含有した色安定性の高いアナターゼ型二酸化チタンが得られる。

本発明の上記製造方法は、(9) 含水二酸化チタンのスラリーに水溶性アルミニウム化合物および/または水溶性亜鉛化合物を溶解し、このスラリー

を乾燥後、850～1100℃で焼成する方法、(10) 含水二酸化チタンのスラ

リーを乾燥して得た二酸化チタン粉末にアルミニウム化合物粉末および/または亜鉛化合物粉末を混合し、この混合物を850～1100℃で焼成する方法を含む。

### 発明を実施するための最良の形態

#### (I) 本発明の二酸化チタン

二酸化チタン結晶は、1つのチタンイオンに対して6つの酸素イオンが配位した構造を有し、アナターゼ型結晶はイオン性のルチル型結晶よりも共有性が強い結晶である。本発明はこのアナターゼ型二酸化チタンについて、その色安定性を高めたものである。

二酸化チタンの変色原因は、結晶欠陥により生じた自由電子が4価のチタンイオンに取り込まれて3価のチタン(紫色)となることが結晶構造上の主な理由であると考えられる。この自由電子を捕捉するには2価あるいは3価の金属イオンをドーピングして正孔を生成させればよいが、このドーピングイオンは4価のチタンイオンとイオン半径( $\text{Ti}^{4+}$ : 0.75 Å)が近似し、かつ二酸化チタンの白色を損なわないように出来るだけ着色しないイオンであることが求められる。

二酸化チタンの結晶は6配位のチタンイオン( $\text{Ti}^{4+}$ )によって形成されていることから、本発明の二酸化チタンは、6配位のチタンイオン( $\text{Ti}^{4+}$ )と近似した0.6 Å以上～0.9 Å以下のイオン半径を有し、2価ないし3価の無着色陽イオンを二酸化チタン結晶内に含有させることにより色安定性を高めたアナターゼ型二酸化チタンである。なお、上記イオン半径は6配位の $\text{O}^{2-}$ および $\text{F}^-$ の半径をおのおの1.26 Åおよび1.19 Åとし、これを基準にした値である。「化学便覧基礎編」改訂3版のII-717頁の表15-23によれば、4価のチタンイオンとイオン半径が近似するものとして次のイオンが掲げられている(括弧内の値は6配位のイオン半径)。

$\text{Fe}^{3+}$  (0.69 Å)、 $\text{Co}^{3+}$  (0.69～0.75 Å)、 $\text{Ni}^{2+}$  (0.70～0.74 Å)、 $\text{Cu}^{2+}$  (0.87 Å)、 $\text{Al}^{3+}$  (0.68 Å)、 $\text{Zn}^{2+}$  (0.88 Å)、 $\text{Ga}^{3+}$  (0.76 Å)、 $\text{Mg}^{2+}$  (0.86 Å)

このうち $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ は着色イオンであるので好ましくない。本発明の目的には $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ が適する。なかでも効果および

経済性の点から $Al^{3+}$ および $Zn^{2+}$ が好ましい。

本発明は、好適な態様として、二酸化チタンの結晶内にアルミニウムイオンまたは亜鉛イオンの少なくとも1種を含有させたものであり、これにより結晶欠陥が補われ、安定性が向上するので高温下でも変色し難く、耐光性および耐候性に優れ、また青味が強く白色度の高い粉末が得られる。

結晶内に導入されるアルミニウムおよび/または亜鉛の量は、アルミニウムイオンとして0.02~0.4%、好ましくは0.04~0.3%および/または亜鉛イオンとして0.05~1.0%、好ましくは0.1~0.6%が適当であり、アルミニウムと亜鉛を併用する場合には、これらイオンの合計量が0.02~1.0%、好ましくは0.04~0.6%であってアルミニウム量が0.4%以下の範囲が適当である。

アルミニウムないし亜鉛の導入量が上記範囲よりも少ないと二酸化チタンの化学的な安定性を向上する効果が不十分である。また、導入量が上記範囲を上回ると結晶内に入らない遊離のアルミニウムや亜鉛が酸化物の状態で二酸化チタン粒子に混在するため隠蔽力や白色度などの顔料性能が低下するので好ましくない。

なお、アルミニウムのドーピング量の上限は亜鉛の約半分程度であるが、これはアルミニウムの場合には添加量が多過ぎると粒子が固結し易くなり、顔料としての分散性が損なわれるためである。亜鉛はこのような傾向は少ない。

アルミニウムおよび亜鉛は結晶内部に取り込まれているものの他に粒子表面に付着されているものもあるが、本発明のアルミニウム含有量および亜鉛含有量は二酸化チタン結晶の内部に導入されている量であり、粒子表面に付着した量を含まない。

なお、工業的に生産されるアナターゼ型二酸化チタンには、原料鉱石に由来するものや製造工程の途中から混入するものなどを含めて、約0.01%程度のアルミニウムを含有するものがあるが、この量では化学的安定性(色安定性)を向上させる効果は得られない。

次に、本発明のアナターゼ型二酸化チタンは一次粒子の平均粒子径が0.01~1.0  $\mu m$ のものが適当である。一次粒子の平均粒子径が0.01  $\mu m$ 未満では粒子全体の中で自由エネルギーの高い表面の比率が増大して

化学的に不安定になる。一方、粒子径が $1.0\ \mu\text{m}$ を越えると顔料としての基礎的な物性が保てないので適当ではない。一次粒子の平均粒子径が上記範囲の二酸化チタン粒子を得るには、後述する製造方法において硫酸チタンの加水分解における沈殿条件の調整、あるいはその後の焼成工程における温度の調整などを行えばよい。

### (II) 本発明の製造方法

本発明のアナターゼ型二酸化チタンは硫酸法に基づいて製造することができ、硫酸チタンの加水分解によって得た含水二酸化チタンに、導入量(ドープ量)に応じたアルミニウム化合物および/または亜鉛化合物を加えて焼成することにより得ることができる。

硫酸法によるアナターゼ型二酸化チタンの製造方法では、イルメナイト、チタンスラグなどの鉱石を硫酸で溶解した硫酸チタン水溶液を加水分解し、含水二酸化チタンのスラリーを生成させ、これを洗浄して乾燥後、 $850\sim 1100^{\circ}\text{C}$ に焼成することによりアナターゼ型二酸化チタン粉末を得る。

本発明の製法では、この含水二酸化チタンを洗浄し、懸濁液の二酸化チタン濃度を調整後、導入量に応じた量のアルミニウム化合物および/または亜鉛化合物を加え、この混合スラリーを乾燥後、焼成する。

アルミニウム化合物および亜鉛化合物は水溶性のものをを用いて湿式にて添加しても良く、また粉末状のものをを用いて乾式にて添加しても良い。水溶性のアルミニウム化合物としては硫酸アルミニウムなどを用いることができ、粉末状のアルミニウム化合物としてはアルミナなどが用いられる。また、水溶性の亜鉛化合物としては硫酸亜鉛などを用いることができ、粉末状の亜鉛化合物としては酸化亜鉛などが用いられる。

湿式で添加するには、上記含水二酸化チタンのスラリーに所定量の硫酸アルミニウム、硫酸亜鉛などを溶解させた後に、このスラリーを乾燥して焼成する。乾式で添加するには上記含水二酸化チタンのスラリーを乾燥して粉末とし、これに所定量のアルミナ粉末、酸化亜鉛粉末を混合し、攪拌して均一に分散させると良い。

なお、湿式および乾式のいずれの製造方法においても、二酸化チタンに添加し



たアルミニウム化合物ないし亜鉛化合物に含まれるアルミニウムや

亜鉛の全量が結晶内に取り込まれるわけではなく、添加方法や混合方法および焼成条件等によっても導入歩留まりは大きく変動するため、これらの条件に応じて添加量を定めるのが好ましい。

以上のほかに、アナターゼ型二酸化チタンの工業的製法においては、粒度や硬度を整え、さらにはルチル型結晶の生成を抑制するために、焼成前に少量のカリウムおよび燐化合物を添加する。これらの添加を省略すると粒度や硬度が不均一となり顔料としての特性が失われる。具体的には、カリウムは焼成中における粒子どうしの融合を調整し、粒度のバラツキを少なくする。通常、カリウム源としては炭酸カリウムが用いられ、添加量は炭酸カリウムとして0.2～0.5%程度である。また、燐はルチルへの転移を抑制する。通常、燐の供給源としては第1～3燐酸アンモニウムが用いられ、添加量は五酸化燐換算で0.05～0.2%程度である。なお、炭酸カリウムおよび第1～3燐酸アンモニウムの代わりに燐酸3カリウムと炭酸カリウムとを加えても良い。なお、カリウムは焼成後湿式仕上げ工程で洗い流される。

上記工程で得たスラリーあるいは原料混合粉末を850～1100℃で焼成する。焼成温度が850℃未満では焼成が十分に行われない。また1100℃を上回ると粒子の焼結が生じ、顔料としての白色度や分散性が著しく損なわれる。焼成は高温で短時間に行うよりも比較的低温で長時間行うほうが焼結が少なく分散性の良い粉末が得られる。

以上の製造方法により、化学的に安定な耐光性に優れたアナターゼ型二酸化チタン粉末が得られる。

### (III) 実施例

本発明の実施例を以下に示す。なお、これらは例示であり本発明の範囲を限定するものではない。これらの例において、二酸化チタンに含まれるアルミニウムおよび亜鉛の量は以下の方法によって測定した。また、粒子径は透過型電子顕微鏡を用いて一次粒子の大きさを計測し、重量平均によって平均径を求めた。

(1) 粒子表面のアルミニウム含有量、亜鉛含有量：

二酸化チタン粒子 1g を 5% 塩酸 100g に混合して加熱抽出し、抽出液

中のアルミニウム濃度および亜鉛濃度を ICP などにより検量する。

(2) 結晶内部のアルミニウム含有量、亜鉛含有量：

濃硫酸 10～15ml に濃硝酸 5ml を加え、この混合液に二酸化チタン 1g を加えて加熱し、必要に応じてフッ酸を添加することにより二酸化チタンを溶解し、この溶解液中のアルミニウム濃度および亜鉛濃度を ICP などにより検量する。この量から粒子表面のアルミニウム量および亜鉛量を差し引いて結晶内部に含まれるアルミニウム含有量および亜鉛含有量が得られる。

#### 実施例 1

一般的な硫酸法による二酸化チタンの製造方法に基づき、硫酸チタンを加水分解して含水二酸化チタンスラリーを得た。このスラリーを濾過、洗浄後、二酸化チタン濃度が 33% の水性懸濁液とし、この懸濁液 1000g ( $\text{TiO}_2$  換算 330g) に対して、炭酸カリウム 1.3g、リン酸二アンモニウム 0.7g およびアルミニウム換算として 0.33g (Al 添加率 0.10%) の硫酸アルミニウムを加えた。この混合スラリーを乾燥後、加熱炉中に 800℃ で 1 時間静置後、960℃ で 3 時間焼成し、粉碎して一次粒子の平均粒子径が 0.20  $\mu\text{m}$  の二酸化チタン粉末を得た。

この粉末は X 線回折によりアナターゼ型二酸化チタンであることを確認した。また、この二酸化チタン粉末についてアルミニウム含有量を測定したところ、粒子全体のアルミニウム量は 0.12%、粒子表面のアルミニウム量は 0.01%、従って結晶内部に含まれるアルミニウム量は 0.11% であった。

#### 実施例 2

硫酸アルミニウムの添加量をアルミニウム換算で 1.0% (Al 添加率 0.30%) とした以外は実施例 1 と同一の条件で二酸化チタン粉末を製造した。この二酸化チタン粉末の全アルミニウム量は 0.31%、粒子表面のアルミニウム量は 0.02%、従って結晶内部のアルミニウム量は 0.29% であった。また一次粒子の平均粒子径が 0.23  $\mu\text{m}$  であった。

#### 実施例 3

実施例 1 で用いた含水二酸化チタンスラリーを乾燥して得た粉末( $\text{TiO}_2$  濃度 75 %) 440 g ( $\text{TiO}_2$  換算 330g) に対して炭酸カリウム 1.3 g、リン酸二アンモニウム 0.7 g およびアルミニウム換算として 0.33 g (Al 添加率 0.10%) のアルミナ粉末を加え、この混合物を加熱炉中に 800℃ で 1 時間静置後、960℃ で 3 時間焼成し、粉碎して粒子径 0.20  $\mu\text{m}$  のアナターゼ型二酸化チタン粉末を得た。この二酸化チタン粉末について、実施例 1 と同様にしてアルミニウム含有量を測定したところ、全アルミニウム量は 0.11 % であり、粒子表面のアルミニウム量は 0.04 %、従って、結晶内部のアルミニウム量は 0.07 % であった。

#### 実施例 4

硫酸アルミニウムの添加量をアルミニウム換算で 0.165 g (Al 添加率 0.05%) とした以外は実施例 1 と同一の条件で二酸化チタンの粉末を製造した。この二酸化チタン粉末の全アルミニウム量は 0.05 % であり、粒子表面のアルミニウム量は 0.01 %、従って結晶内部のアルミニウム量は 0.04 % であった。また、一次粒子の平均粒子径は 0.18  $\mu\text{m}$  であった。

#### 実施例 5

一般的な硫酸法による二酸化チタンの製造方法に基づき、硫酸チタンを加水分解して含水二酸化チタンスラリーを得た。このスラリーを濾過、洗浄後、二酸化チタン濃度 33 % の水性懸濁液とし、この懸濁液 1000 g ( $\text{TiO}_2$  換算 330g) に対して、炭酸カリウム 1.3 g、リン酸二アンモニウム 0.7 g および亜鉛換算として 0.80 g (Zn 添加率 0.10%) の硫酸亜鉛を加えた。この混合スラリーを乾燥した後、加熱炉中に 800℃ で 1 時間静置後、960℃ で 3 時間焼成し、粉碎して一次粒子の平均粒子径が 0.20  $\mu\text{m}$  の二酸化チタン粉末を得た。

この二酸化チタン粉末について亜鉛含有量を測定したところ、全亜鉛量は 0.08 %、粒子表面の亜鉛量は 0.01 %、従って、結晶内部の亜鉛量は 0.07 % であった。なお上記二酸化チタン粉末は X 線回折によりアナターゼ型であることを確認した。

#### 実施例 6

硫酸亜鉛の添加量を亜鉛換算で 2.40 g (Zn 添加率 0.30%) とした以外は実施

例5と同一の条件で二酸化チタン粉末を製造した。この二酸化チタン粉末の全亜鉛量は0.29%であり、粒子表面の亜鉛量は0.13%、従って結晶内部の亜鉛量は0.16%であった。また一次粒子の平均粒子径が0.23  $\mu\text{m}$  であった。

#### 実施例7

実施例1で用いた含水二酸化チタンスラリーを乾燥して得た粉末( $\text{TiO}_2$ 濃度75%) 440g( $\text{TiO}_2$ 換算330g)に対して炭酸カリウム1.3g、リン酸2アンモニウム0.7gおよび亜鉛換算として0.80g(Zn添加率0.10%)の酸化亜鉛粉末を加え、この混合物を加熱炉中に800℃で1時間静置後、960℃で3時間焼成し、粉碎して、粒子径0.20  $\mu\text{m}$ のアナターゼ型二酸化チタン粉末を得た。

この二酸化粉末について、実施例1と同様にして亜鉛量を測定したところ、全亜鉛量は0.20%であり、粒子表面の亜鉛量は0.12%、従って、結晶内部の亜鉛量は0.08%であった。

#### 実施例8

硫酸亜鉛の添加量を亜鉛換算で8.0g(Zn添加率1.0%)とした以外は実施例1と同一の条件で二酸化チタンの粉末を製造した。この二酸化チタン粉末の全亜鉛量は0.95%であり、粒子表面の亜鉛量は0.38%、従って結晶内部の亜鉛量は0.57%であった。また一次粒子の平均粒子径は0.18  $\mu\text{m}$  であった。

#### 実施例9～12

実施例1において、硫酸アルミニウムに代えて、硫酸アルミニウムと硫酸亜鉛の混合物を用いた以外はおのこの同様に二酸化チタン粉末を得た。これらの結晶内部に含まれるアルミニウムと亜鉛の量を測定した。この結果を表1に示した。

#### 比較例1～4

硫酸アルミニウムを加えない他は実施例1と同様にしてアナターゼ型二酸化チタン粉末を製造した(比較例No.4)。また、アルミニウム含有量および/または亜鉛含有量を表1のように変えた他は実施例1と同様にしてアナターゼ型二酸化チタン粉末を製造した(比較例No.1～No.3)。

#### 光安定性の評価方法

上記実施例および比較試料の二酸化チタン粉末 2g を水溶性メチロールメラミン樹脂塗料 1.6 ml に加えて混練した後に、アプリータ (4mil) でガラス板に塗布し、乾燥させた。この板を平面上で回転させながら紫外線下に 8 時間曝し (紫外線ランプ: 東芝社製 SHL-1000UVQ-2)、ガラス板表面の色について紫外線照射前後の色差を測定した。測定には JIS-Z-8722 に規定された色差計 (スガ試験機社製カラーコンピュータ SM-5 型) を用い、色差の表示は JIS-Z-8730 に規定されたハンターの色差式に従った。この結果を表 1 に示した。

#### 白色度の評価方法

上記実施例および比較試料の二酸化チタン粉末 5g をポリエチレン樹脂 (三井石油化学工業社製ミラソ 402) 4.5 g に加えて、二本ロールを用い 150℃ で混練した後に 1mm 厚のシートに成型する。このシートの白色度を上記色差計を用い測定した。この結果を表 1 に示した。

#### 熱安定性の評価方法

上記実施例および比較試料の二酸化チタンを含むポリエチレンシートを小型マッフル炉を用い 310℃ で 20 分加熱した。そのシートを上記色差計を用い測定した。加熱前のシートとの色差を JIS-Z-8730 に規定されたハンター色差式を用いて算出した。この結果を表 1 に示した。

表 1 の結果に示されるように、従来の二酸化チタンに相当する比較試料 (比較例 No. 4) は光安定性試験の色差が 2 以上、熱安定性試験の色差が 7 以

上と大きく変色し易い。一方、本発明に係る二酸化チタンは、いずれも白色度が 9.6 以上と高く、また光安定性試験の色差が 1.2 以下、熱安定性試験の色差が 5.7 以下と小さく、光および熱に対する安定性に優れることが確認された。

また、アルミニウムと亜鉛のドーパ量が本発明の下限未満の試料 (比較試料 No. 1~3) は光安定性および熱安定性の色差が従来品に近く、改良効果が小さい。一方、ドーパ量が本発明の上限を超える試料 (比較試料 No. 1~3) は白色度が低下している。

表 1

	製法	結晶内Al /Zn量(%)	平均粒 子径 $\mu\text{m}$	光安定性 色差 $\Delta E$	白色度	熱安定性 色差 $\Delta E$	備考
実施例 1	湿式	0.11	0.20	0.5	96.3	4.2	Al トーフ
2	湿式	0.29	0.23	0.4	96.0	3.8	
3	乾式	0.07	0.20	0.7	96.1	5.2	
4	湿式	0.04	0.18	0.8	96.1	5.0	
実施例 5	湿式	0.07	0.20	1.2	96.1	5.7	Zn トーフ
6	湿式	0.16	0.23	0.7	96.2	4.7	
7	乾式	0.08	0.20	1.0	96.0	5.6	
8	湿式	0.57	0.18	0.4	96.3	4.1	
実施例 9	湿式	Al:0.02 Zn:0.12	0.21	1.1	96.3	5.3	Al+Zn トーフ
10	湿式	Al:0.19 Zn:0.09	0.21	0.6	96.1	4.4	
11	乾式	Al:0.06 Zn:0.48	0.20	0.7	96.1	4.7	
12	湿式	Al:0.28 Zn:0.51	0.23	0.3	96.0	3.2	
比較例 1	湿式	0.01 0.5	0.19 0.25	1.9 0.4	96.0 95.4	7.3 3.6	Al トーフ
比較例 2	湿式	0.01 1.5	0.18 0.24	1.8 0.4	96.0 95.2	8.4 3.5	Zn トーフ
比較例 3	湿式	0.01 1.5	0.19 0.25	1.9 0.4	96.1 95.2	8.6 3.5	Al+Zn トーフ
比較例 4	—	0	0.20	2.2	95.9	9.1	

## 産業上の利用可能性

本発明のアナターゼ型二酸化チタンは、従来品よりも白色度が高く、アナターゼ型酸化チタンの最も重要な要求特性である青味の高い白色を有する。また本発明のアナターゼ型二酸化チタンは、耐光性が格段に高く変色し難いと云う顔料として最適な特性を有する。特にプラスチックとの混練加工時において、300℃付近の高温処理においても変色が大幅に抑制

される。また本発明の製造方法によれば耐光性に優れた上記二酸化チタン粉末を

容易に経済的に得ることができる。

## 【国際調査報告】

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP96/03843	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl. ' C 01 G 23/00, 23/047			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl. ' C 01 G 23/00, 23/047			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926~1997年 日本国公開実用新案公報 1971~1997年 日本国登録実用新案公報 1994~1997年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 5-246717, A (チオクサイド グループ サービス リミテッド) 24, 9月, 1993 (24. 09. 93) 【要約】、【請求項1】、【請求項20】、【請求項23】、 【0018】~【0023】「燃料製造 (一般的方法)」の欄		1~3, 6, 7~9
Y			10
A	&CA, 2048137, A &FI, 9103864, A &ZA, 9106105, A &US, 5147629, A &AU, 640806, B &EP, 474357, B1 &GB, 2247009, B		4, 5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「B」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 31. 03. 97		国際調査報告の発送日 08.04.97	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官 (権限のある職員) 平塚 政宏 電話番号 03-3581-1101 内線 3418	

様式 PCT/ISA/210 (第2ページ) (1992年7月)



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP96/03843

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P. 5-310425, A (花王株式会社) 22, 11月, 1993 (22. 11. 93) 【請求項1】、【請求項3】、【0003】、【0017】、【0022】、 【0034】～【0035】「実施例2」	1, 2, 6
A	(ファミリーなし)	3～5, 7～10
X	J P. 63-225632, A (セイコーエプソン株式会社) 20, 9月, 1988 (20. 09. 88) 特許請求の範囲第1項、第2項	1, 6
A	& J P. 2534492, B2	2～5, 7～10
Y	J P. 53-28280, B1 (エヌ・エル・インダストリーズ・インコーポレーテッド) 14, 8月, 1978 (14. 08. 78) 第1頁第2欄26～32行、第4頁第7欄第3行～第8欄44行「例1」、 第5頁第9欄16～28行「例3」、第8頁「特許請求の範囲」	10
A	& US. 3632527, A & J P. 51-4417, B1 & GB. 1223639, A & CA. 872513, A & CA. 930504, A & BE. 720013, A	1～9
A	J P. 5-184920, A (三菱油化株式会社) 27, 7月, 1993 (27. 07. 93) 【請求項3】、【請求項4】 (ファミリーなし)	1～10
A	J P. 64-7941, A (チオクサイド グループ ビーエルシー) 11, 1月, 1989 (11. 01. 89) 請求項1、請求項8、第3頁左上欄1～16行 & DE. 3817908, A1 & DE. 3817909, A1 & NL. 8801350, A & NL. 8801351, A & AU. 8815639, A & AU. 8815640, A & FR. 2615859, A & FR. 2615860, A & BE. 1000655, A & BE. 1000656, A & ZA. 8803723, A & ZA. 8803724, A & ES. 2009922, A & ES. 2010548, A & US. 4927464, A & GB. 2206088, B & IT. 1219626, B & IT. 1219627, B & CA. 1307876, C & CA. 1308330, C & US. 5599529, A & J P. 63-307119, A & J P. 6-61457, B2 & J P. 6-102545, B2	1～10
A	J P. 63-310767, A (三菱重工業株式会社 外1名) 19, 12月, 1988 (12. 19. 88) 特許請求の範囲第1項、第4頁左下欄「実施例1」 & J P. 1-14808, B2 & J P. 4-42327, B2	1～10
A	J P. 37-3460, B1 (ファルベンファブリーケンバイエル、アクチエンゲゼル ンシャフト) 4, 6月, 1962 (04. 06. 62) 第9頁左欄「例88」及び「例91」、第10頁右欄～第11頁左欄「例105」～ 「例107」、第22頁「特許請求の範囲」	1～10

様式 PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1992年7月)

フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN

(72) 発明者 見上 勝

秋田県秋田市茨島3丁目1番6号 株式会社  
トーケムプロダクツ内

(72) 発明者 佐々木 鈴夫

秋田県秋田市茨島3丁目1番6号 株式会社  
トーケムプロダクツ内

(注) この公表は、国際事務局 (WIPO) により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項 (実用新案法第48条の13第2項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。